

## 4.2. Fast freie Elektronen

Fourierentwicklung

$$V(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} V(\underline{G}) e^{i\underline{G}\underline{r}}$$

$$\text{OBdA: } V(0) = 0$$

$$\psi(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\underline{r}} \sum_{\underline{G}} F(\underline{k} - \underline{G}) e^{-i\underline{G}\underline{r}}$$

$\underline{G} = 0$ : freies El.  
(ungestörte eb. Welle)

→ Einsetzen in Schrödingergl.

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} (\underline{k} - \underline{G})^2 - E(\underline{k}) \right) F(\underline{k} - \underline{G}) + \sum_{\underline{G}'} V(\underline{G}' - \underline{G}) F(\underline{k} - \underline{G}') = 0 \quad (*)$$

0. Näherung -:  $E(\underline{k}) \approx \frac{\hbar^2 \underline{k}^2}{2m} = E^0(\underline{k})$

$$\rightarrow F(\underline{k} - \underline{G}) = \frac{\sum_{\underline{G}'} V(\underline{G}' - \underline{G}) F(\underline{k} - \underline{G}')}{\frac{\hbar^2}{2m} (\underline{k}^2 - (\underline{k} - \underline{G})^2)}$$

(1. Ordnung  
Störungsrechnung)

groß, falls  $\underline{k}^2 \approx (\underline{k} - \underline{G})^2$ , d.h. Bragg-Bedingung  
( $\hat{=}$  Rand der Brillouin-Zone)

⇓  
größte Störung der  
Energie  $E(\underline{k})$

oder  $\underline{G} = 0$  (ungestörter Anteil)

Berücksichtige in (\*) nur  $F(\underline{k} - \underline{G})$  und  $F(\underline{k})$

$$G=0: \left( \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right) F(k) + V(\underline{G}) F(k - \underline{G}) = 0$$

$$\underline{G}' = \underline{G} \text{ in } \Sigma_{\underline{G}'}$$

$$G \neq 0: \left( \frac{\hbar^2}{2m} (\underline{k} - \underline{G})^2 - E \right) F(\underline{k} - \underline{G}) + V(-\underline{G}) F(\underline{k}) = 0$$

$$\underline{G}' = 0 \text{ in } \Sigma_{\underline{G}'}$$

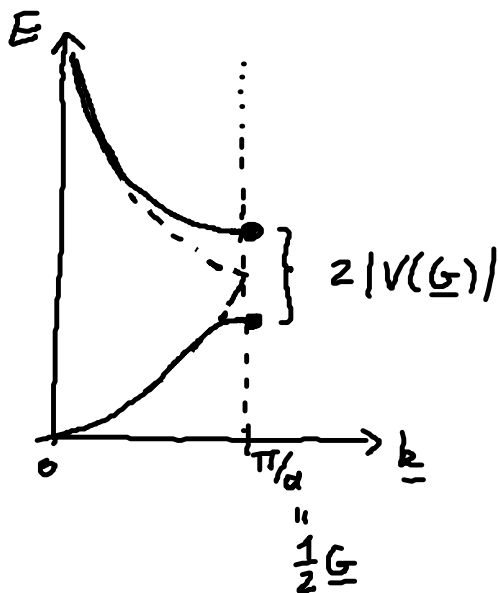
Sekular determinante: (mit  $E^0(\underline{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ,  $E^0(\underline{k} - \underline{G}) = \frac{\hbar^2 (\underline{k} - \underline{G})^2}{2m}$ )

$$0 = \begin{vmatrix} E^0(\underline{k}) - E & V(\underline{G}) \\ V(\underline{G}) & E^0(\underline{k} - \underline{G}) - E \end{vmatrix}$$

$$\begin{cases} V(\underline{G}) = V(-\underline{G}) \\ V(0) = 0 \end{cases}$$

$$= (E^0(\underline{k}) - E)(E^0(\underline{k} - \underline{G}) - E) - V(\underline{G})^2$$

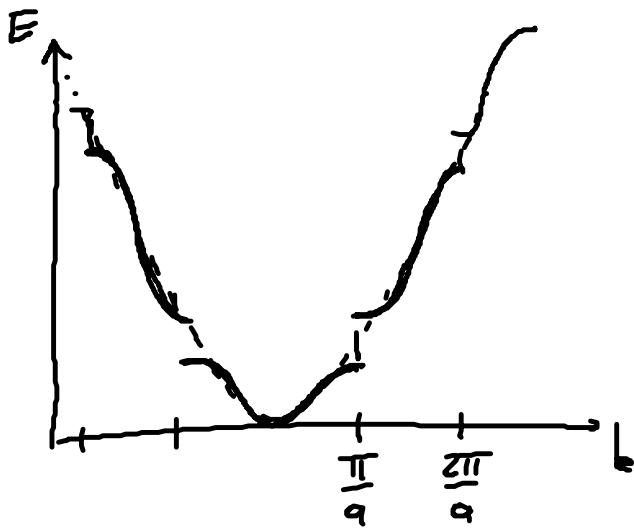
$$E(\underline{k}) = \frac{1}{2} (E^0(\underline{k} - \underline{G}) + E^0(\underline{k})) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (E^0(\underline{k} - \underline{G}) - E^0(\underline{k}))^2 + V(\underline{G})^2}$$



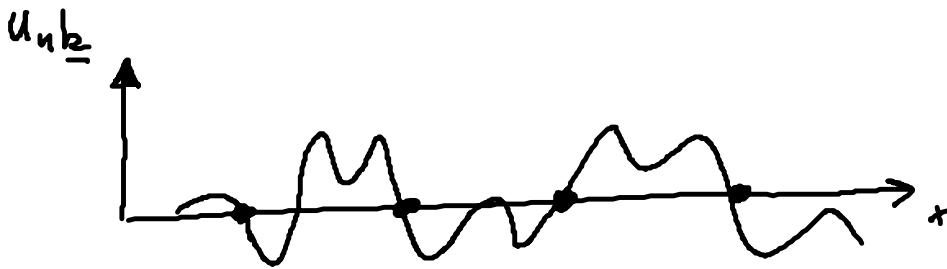
$$E^0(\underline{k}) = E^0(\underline{k} - \underline{G})$$

$$\rightarrow E(k) = E^0(k) \pm V(G)$$

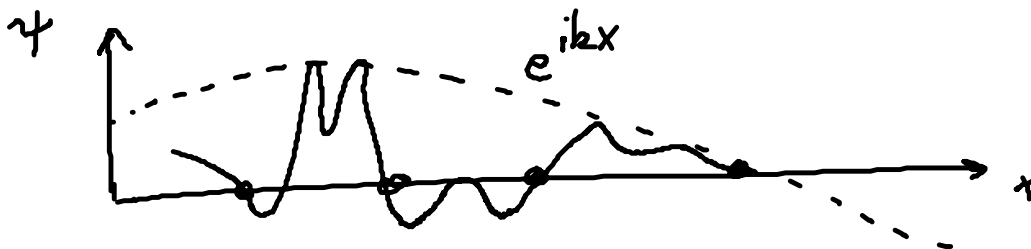
verbotener Energiebereich  
"Energie lücke"



allg.: erlaubte und verbotene Energiebereiche folgen aufeinander



"p-artig"  
(= 0 an Gitterpunkten)



### 4.3. Näherung für stark gebundene Elektronen

(tight binding approximation)

- Festkörper aus schwach WW neutrale Atome zusammengesetzt  
 → lineare Superposition von Atomeigenfunktionen  
 (LCAO - linear combination of atomic orbitals)

Schrödinger-Gl. eines freien Atoms am Gitterplatz  $\underline{R}_m$ :

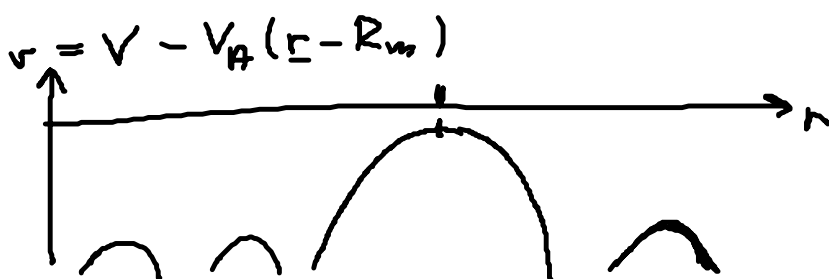
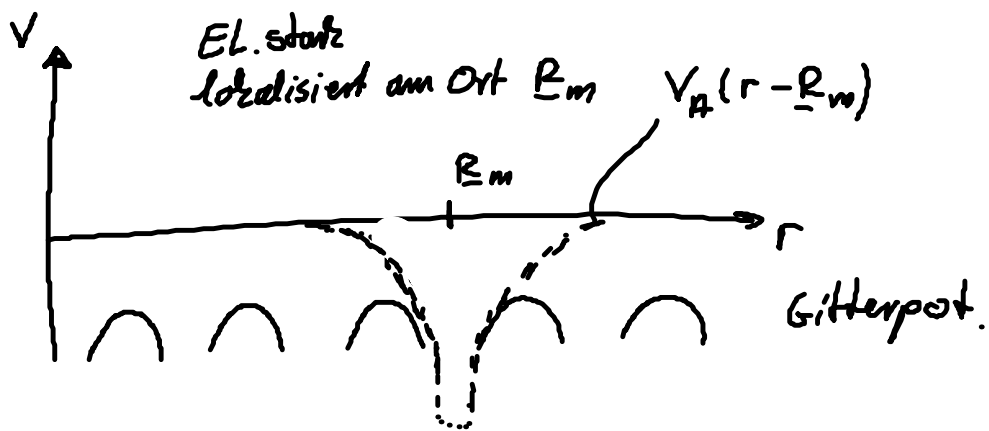
$$H_A(\underline{r} - \underline{R}_m) \psi_n(\underline{r} - \underline{R}_m) = E_n \psi_n(\underline{r} - \underline{R}_m) \quad \psi_n \text{ Atom-Wellenfunktion}$$

Schrödinger-Gl. eines Elektrons im Gesamtpot. aller Atome

$$\boxed{H \psi_{nk} = E(k) \psi_{nk}} \quad \psi_{nk} \text{ Blochwellenfunktion}$$

mit  $H = H_A + V$  (Störung)

$$= \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_A(\underline{r} - \underline{R}_m)}_{H_A} + \underbrace{\sum_{m' \neq m} V_A(\underline{r} - \underline{R}_{m'})}_{V}$$



Lösungsansatz

- man Bloch-Theorem erfüllen

$$\psi_{nk}(\underline{r}) := \sum_{m=1}^N a_m \psi_n(\underline{r} - \underline{R}_m)$$

spez. Werte  
 $\stackrel{=}{=} a_m$   
 $\underline{R}'$

$$\sum_{\underline{R}'} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}'} \underbrace{\psi_n(\underline{r} - \underline{R}')}_{\substack{\text{Atomfunktion} \\ \text{lokalisiert bei } \underline{R}'}}$$

Block Theorem:

$$\begin{aligned} \psi_{nk}(\underline{r} + \underline{R}) &= \sum_{\underline{R}'} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}'} \psi_n(\underline{r} + \underline{R} - \underline{R}') \\ &= e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}} \left[ \sum_{\underline{R}'} e^{i\underline{k} \cdot \underbrace{(\underline{R}' - \underline{R})}_{\underline{R}''}} \psi_n(\underline{r} - \underbrace{(\underline{R}' - \underline{R})}_{\underline{R}''}) \right] \\ &= e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}} \psi_{nk}(\underline{r}) \end{aligned}$$

✓

Die  $\psi_{nk}$  sind nur Näherungslösungen

(exakt, falls  $v=0$  überall, wo  $\psi_{nk} \neq 0$ )

- umso besser, je stärker lokalisiert die  $\psi_n$  sind

Verallgemeinerung

$$\psi(\underline{r}) = \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}} \phi(\underline{r} - \underline{R})$$

$$\phi(\underline{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\underline{r})$$

NB.: mit geeigneten  $\phi$  (Wannier Funktionen  $f_n$ )  
Raum  $\psi$  exakt dargestellt werden

$$\psi_{nk}(\underline{r}) = \sum_{\underline{R}} f_n(\underline{R}, \underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{R}}$$

$$\text{mit } f_n(\underline{R}, \underline{r}) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int d^3k e^{-i\mathbf{k}\cdot\underline{R}} \psi_{nk}(\underline{r})$$

$$\text{Aus } H|\psi\rangle = (H_A + v)|\psi\rangle = E(\mathbf{k})|\psi\rangle$$

$$\text{und } \langle \psi_m | H_A | \psi \rangle = E_m \langle \psi_m | \psi \rangle$$

$$\begin{aligned} \text{folgt } \langle \psi_m | H - H_A | \psi \rangle &= \langle \psi_m | (E(\mathbf{k}) - E_m) | \psi \rangle \quad (\text{I}) \\ &= \langle \psi_m | v | \psi \rangle \end{aligned}$$

$$\psi(\underline{r}) = \sum_{\underline{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{R}} \sum_n b_n \psi_n(\underline{r} - \underline{R}) \quad \text{eingesetzt in (I)}$$

$$(E(\mathbf{k}) - E_m) \sum_n b_n \sum_{\underline{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{R}} \underbrace{\int \psi_m^*(\underline{r}) \psi_n(\underline{r} - \underline{R}) d^3r}_{\text{Überlapp-Integrale } \propto \alpha_{mn}(\underline{R})}$$

$$= \sum_n b_n \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\underline{R}} \underbrace{\int \psi_m^*(\underline{r}) \psi_n(\underline{r}-\underline{R}) d^3r}_{-\gamma_{mn}(\underline{R})}$$

Für hinreichend stark bei  $\underline{r}=0$  lokalisierte Atomfunktionen  $\psi_n$  ist  $\alpha_{mn}(\underline{R})$ ,  $\gamma_{mn}(\underline{R})$  für  $\underline{R} \neq 0$  klein sowie  $\gamma_{mn}(0)$  klein.

↑  
(da  $\psi$  nur für große  $r$  Werte liefert)

Mit  $\int \psi_m^*(\underline{r}) \psi_n(\underline{r}) d^3r = \alpha_{mn}(0) = \delta_{mn}$  folgt

$$\begin{aligned} (E(\underline{k}) - E_m) b_m &= - (E(\underline{k}) - E_m) \sum_n \left( \sum_{\underline{R} \neq 0} e^{i\underline{k}\underline{R}} \alpha_{mn}(\underline{R}) \right) b_n \\ &\quad - \sum_n \left( \gamma_{mn}(0) + \sum_{\underline{R} \neq 0} e^{i\underline{k}\underline{R}} \gamma_{mn}(\underline{R}) \right) b_n \end{aligned}$$

0. Näherung :  $(E(\underline{k}) - E_m) b_m = 0 \quad \forall m$

$$\left. \begin{aligned} \Rightarrow E(\underline{k}) \approx E_{m_0}, \quad b_{m_0} \neq 0 \\ b_m \approx 0 \text{ für alle } m \neq m_0 \end{aligned} \right\} \text{Resonanzen bei den Atom-Niveaus}$$

1. Näherung: (ohne Entartung)  $n=m$  in R.S. von (II)

$$(E(\underline{k}) - E_m) b_m = - (E(\underline{k}) - E_m) \sum_{\underline{R} \neq 0} e^{i\underline{k}\underline{R}} \alpha_{mm}(\underline{R}) b_m \\ - (\gamma_{mm}(0) + \sum_{\underline{R} \neq 0} e^{i\underline{k}\underline{R}} \gamma_{mm}(\underline{R})) b_m$$

$$E(\underline{k}) \approx E_m - \frac{\gamma_{mm}(0) + \sum_{\underline{R} \neq 0} e^{i\underline{k}\underline{R}} \gamma_{mm}(\underline{R})}{1 + \sum_{\underline{R} \neq 0} e^{i\underline{k}\underline{R}} \alpha_{mm}(\underline{R})}$$

Beispiel:  $m$  sei atomares  $s$ -Niveau  
 $\Rightarrow$   $s$ -Band

(i)  $\psi_m(\underline{r}) = \psi_0(|\underline{r}|) \quad \in \mathbb{R} \rightarrow \alpha_{mm}(-\underline{R}) = \alpha_{mm}(\underline{R})$

(ii) Inversionsymm. des Bravais-Gitter  $\rightarrow v(-\underline{r}) = v(\underline{r})$

$$\rightarrow \gamma_{mm}(\underline{R}) = - \int \psi^*(|\underline{r}|) v(\underline{r}) \psi(|\underline{r}-\underline{R}|) d^3r \\ = \gamma_{mm}(-\underline{R})$$

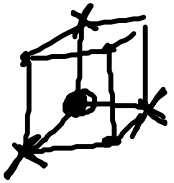
(iii)  $\left| \sum_{\underline{R} \neq 0} e^{i\underline{k}\underline{R}} \alpha_{mm}(\underline{R}) \right| \ll 1$



(iv) nur nächste Nachbar WW ( $\underline{nn}$ ) in  $\sum_{\underline{R}}$

$$\rightarrow E(\underline{k}) \approx E_s - \gamma_{ss}(0) - 2 \sum_{\substack{\underline{nn} \\ R > 0}} \gamma_{ss}(R) \cos(\underline{k} \cdot \underline{R})$$

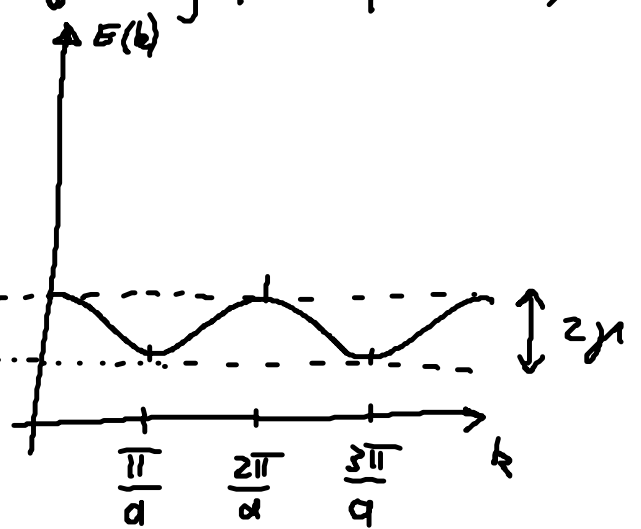
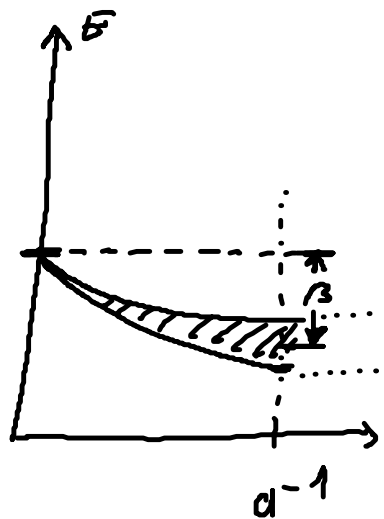
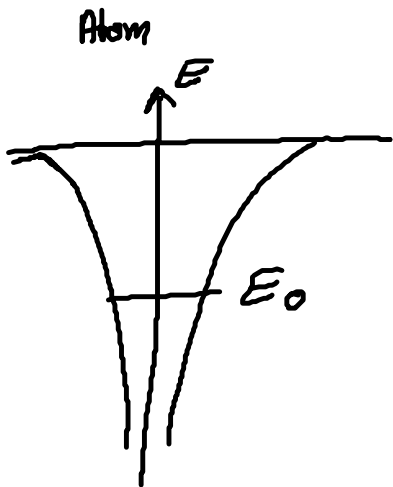
primitiv - kubischer Kristall:  $\underline{R} = \underbrace{(a, 0, 0), (0, a, 0), (0, 0, a)}_{\underline{nn}}$



$$E(\underline{k}) = E_s - \beta - 2\gamma (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

$$\beta := - \int |\psi_0|^2 v d^3 r$$

$$\gamma = - \int \psi_0^*(r) \psi_0(r - \underline{R}) v d^3 r$$



Bemerkungen

(i) Tight-binding-Näherung liefert schmale Bänder:

(ii) für  $|ka| \ll 1$  (beim  $\Gamma$  Punkt)

$$E(k) = E_s - \beta - \gamma + \gamma a^2 k^2$$

isotropes parabol. Band